UEBER

DIE ABSORPTIONSSPECTRA EINIGER CHROMVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

W. LAPRAIK.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER).
1893.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

In der folgenden Arbeit sind die optischen Eigenschaften einer Reihe von Chromoxydsalzen untersucht worden, die zum Theil zum ersten Male dargestellt wurden.

Wir verweisen nur auf die ältere Litteratur[1]), die sich besonders auf das Chromoxalat bezieht.

Die hauptsächlichsten Ziele der Untersuchungen, welche auf Anregung von Hrn. Prof. E. Wiedemann in Erlangen angestellt wurden, sind folgende:

1. Die spektroskopischen Beziehungen zu verfolgen, welche zwischen den zusammengesetzten Salzen der Oxalsäure mit Chrom und anderen dem Chrom chemisch nahe stehenden Metallen besteht.

2. Zu bestimmen, ob mit den der Oxalsäure chemisch homologen Säuren ähnliche Salze wie mit dieser erhalten werden können, und, wenn solche existiren, ihre spectroskopischen Eigenschaften genauer zu untersuchen.

3. Zu untersuchen, ob spectroskopische Beziehungen zwischen den Verbindungen bestehen, welche entstehen, wenn Chromhydroxyd in verschiedenen organischen Säuren gelöst wird.

---

[1]) Jahresb. 7, 392. 1854.

Brewster, Phil. Mag. **6**, 305. (1835).

Brewster, Phil. Mag. **7**, 436. (1835).

W. Haidinger, Ueber den Pleochroismus des oxalsauren Chromoxydkalis. Pogg. Ann. **76**, 107. (1849).

J. Müller, Ueber die natürlichen Farben durchsichtiger Körper. Pogg. Ann. **79**, 347. (1850).

Grailich, Krystallographische optische Untersuchungen. Wien, 146. 1858.

Th. Erhard, Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in einigen Chromsalzen. Inaug.-Dissertat. Leipzig 1875.

E. Wiedemann, Wied. Ann. **5**, 515. 1878.

Croft, Ueber ein neues Oxalat des Kaliumchromats. Phil. Mag. **21**, 197. 1842.

Beschreibung des Apparats und der Methode der Untersuchungen selbst.

Zur Untersuchung der Absorptionsspectren benutzte ich ein Browning'sches Spectroskop mit einem Prisma. Das Prisma bestand aus besonders dichtem Flintglas und hatte eine brechende Fläche von 10,9 Quadratcm. Collimator- und Fernrohrlinse hatten 30 Mm. Durchmesser. Die Brennweite von Collimator- und Fernrohrlinie betrug 33 Cm., während die lineare Vergrösserung des Fernrohres 10 war. Die Stellung des Fernrohres konnte an dem Kreise des Apparates mit einem Nonius bis auf 1′ geschehen. Alle Ablesungen wurden mit Hülfe einer Lupe gemacht. An dem Spalte war ein totalreflectirendes Prisma angebracht, so dass zwei Spectra über einander entworfen werden konnten. Bei einigen besonders erwähnten Versuchen wurden zwei dispergirende Prismen angewandt, jedoch wurde dann die Dispersion so stark, dass die schwachen Absorptionsbänder alle unsichtbar waren, bei anderen Versuchen wurde ein sehr fein getheiltes Gitter mit dem gleichen Resultate benutzt.

Die Lichtquelle.

Bei Arbeiten wie der vorliegenden, ist es von Wichtigkeit, eine möglichst helle und constante Lichtquelle zu verwenden. Ich benutzte eine hell brennende Petroleumlampe mit rundem Docht. Dieselbe gab ein sehr helles weisses Licht von einer Leuchtkraft von 48 englischen Kerzen. In einigen Fällen diente electrisches Licht und Sonnenlicht zu den Beobachtungen.

Die Gefässe für die zur Prüfung gelangenden Lösungen waren ähnlich denen, welche Hansen[1]) beschreibt. Es waren flache, gläserne, hohle Tröge, deren jeder zwei vollständig parallele Aussenseiten hatte. Die drei Theile wurden durch Hausenblase verbunden. Diese Tröge fassten 3—5 Ccm. Um grössere Dicken der Flüssigkeit zu untersuchen, konnten zwei oder mehr durch einen Gummielasticumstreifen zusammengehaltene Tröge einer vor den andern gesetzt werden. Sollte eine grössere Dicke als 15 Cm. benutzt werden, so wurden Röhren angewendet, deren Enden abgeschliffen und mit Glasplatten verschlossen waren.

[1]) Hansen, Die Farbstoffe des Chlorophylls. Darmstadt 1889.

Die Bestimmung der Wellenlängen für die verschiedenen Theile der Scala.

Dieselbe wurde durch graphische Interpolation ausgeführt (vergl. Wiedemann-Ebert, Practicum S. 295). Es wurden die Ablesungen α für die Wellenlagen λ am Kreise erhalten.

	λ	α		λ	α		λ	α
K_α	770,0	34° 25′		558,0	35° 50′		447,5	37° 48′
	720,0	34° 36′		531,5	36° 9′		435,0	38° 11′
B	686,7	34° 46′	E	526,9	36° 14′	G	430,7	38° 16′
Li_α	670,5	34° 52′		491,5	36° 45′		425,0	38° 29′
	662,5	34° 56′	F	486,0	36° 53′		415,5	38° 46′
C	656,2	34° 58′		477,0	37° 5′	K_β	404,0	39° 12′
D	589,2	35° 30	Sr	361,0	37° 27	H	396,8	39° 27′

Curven und Tabellen.

(Siehe S. 38—40.)

Die Resultate sind in Tabellen angegeben:

Die Wellenlängen des Absorptionsstreifen sind in Tabelle I zusammengestellt, ununterbrochene Absorption ist in der ersten und letzten Columne angegeben. Die Absorptionsbänder sind in den Columnen mit 1, 2, 3, 4, 5 nummerirt, und die Absorptionsspectren in Tabelle II gezeichnet. Jedes Spectrum ist sodann mit einer laufenden Nummer bezeichnet. Diese Nummern correspondiren in allen Tabellen; sie sind im Text den einzelnen Beschreibungen in Parenthese beigesetzt. Zwei durch einen verticalen kleinen Strich getrennte Zahlen (vergl. z. B. Tabelle I, Spectrum 4) bezeichnen zwei getrennte Absorptionsbänder.

Versuche und Beobachtungsresultate.

Kaliumchromoxalat: $K_6Cr_2 6C_2O_4 + 6H_2O$.

(Tabelle I u. II, Nr. 1 u. 2.)

Dieses Salz wurde nach der zuerst von Gregory vorgeschlagenen und von Croft verbesserten Methode erhalten, dadurch, dass man 19 Thle. Kaliumdichromat auf eine Mischung einer heiss gesättigten Lösung von 23 Thln. Kaliumoxalat und 55 Thln. krystallisirter Oxalsäure einwirken liess. Sobald die Einwirkung aufhörte, wurde die Lösung zur Trockne

eingedampft, wieder in Wasser gelöst und sodann in einer flachen Glasschale krystallisirt, an welcher die Krystalle fest anhafteten und so leicht bei durchgelassenem Lichte beobachtet werden konnten. Man fand, dass in einigen Fällen die Krystalle sich in verschiedener Weise ausgeschieden hatten, sodass sie roth erschienen, während andere die bekannte kornblumenblaue Farbe hatten. Die nach nochmaliger Lösung auskrystallisirten gleichmässigen Krystalle waren, wie leicht zu sehen, blaue Krystalle; ausserdem liessen die roth gefärbten Krytalle blaue Strahlen durch.

Das blaue von den Krystallen durchgelassene Licht (1) zeigte continuirliche Absorption bei 800, ein dünnes mattes Band bei 717, ein sehr breites und scharfes Band bei 710—704, begleitet von zwei feinen Linien, deren Mittelpunkte bei 683 und 663 liegen. Es zeigte ferner eine breite Absorption von 660—518 und zuletzt continuirliche Absorption bei 434. Das längs der anderen Achsen des Krystalles durchgelassene rothe Licht konnte nicht so leicht untersucht werden; ein dünnes, schwaches, scharfes Band wurde zwar gesehen, doch konnte seine Stellung nicht gemessen werden; dagegen war die breite Absorption von 650 an eine continuirliche, die das Grün und Blau des Spectrums vollständig absorbirte.

Es wurde ferner eine gesättigte Lösung des Salzes untersucht. Das Absorptionsspectrum war ähnlich demjenigen der blauen Krystalle; alle Bänder des einen wurden auch in dem anderen gesehen, aber ihre Stellung im Spectrum war nicht identisch, die Bänder in der wässrigen Lösung liegen ein wenig näher dem blauen Ende des Spectums zu. Die Messungen ergaben vollständige Absorption bei 820, ein schwaches Band bei 710, ein starkes, breites Band bei 704—698, ein schwaches Band bei 681 und ein anderes dünnes Band bei 663. Ausserdem breite Absorption von 642 bis 508 und vollständige Absorption von 474 an. Demnach liegen in der That alle Bänder in der Lösung wenig näher dem blauen Ende des Spectrums zu, ausser dem bei 663, welches schwach und daher schwer zu beobachten ist.

Andere Chromoxalate.

Es schien nun von Interesse, einige andere, dem obigen analoge Salze zu untersuchen, in welchen das Kalium ganz

oder theilweise durch andere Metalle ersetzt ist, und dann zu bestimmen, wie deren Absorptionsspektrum sich ändert.

Silberchromoxalat: $Ag_6Cr_2 6C_2O_4 + Aq$. Dieses Salz wird leicht erhalten, indem man das entsprechende Kalisalz mit einem Aequivalent Silbernitrat versetzt und die Lösung freiwillig verdunsten lässt. Es krystallisirt in kurzen Säulen. Diese waren zu klein und zu dunkel, um durch sie hindurchsehen zu können, so dass ihr Absorptionsspectrum nicht untersucht werden konnte. Es wurde nun eine wässrige Lösung dieses Salzes hergestellt, welche ein Absorptionsspectrum gab, das sich als identisch mit dem, welches das entsprechende Kalisals giebt, erwies.

Baryumchromoxalat: $Ba_3Cr_2 6C_2O_4 + Aq$. Dieses Salz ist in kaltem Wasser nur schwer löslich. Bei Anwendung aber einer beträchtlichen Dicke einer heissen Lösung wurde gefunden, dass das Absorptionsspektrum dasselbe war, welches das Kalisalz gegeben hate.

Jetzt wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung $K_2Ca_2Cr_2 . 6C_2O_4 + 8H_2O$, welche von Hartley[1]) hergestellt und beschrieben wurde, untersucht. Ich stellte eine heisse concentrirte Lösung dieses Körpers her und fand für die Hauptlinien keinen Unterschied in dem Absorptionsspectrum dieses Salzes und dem des entsprechenden Kaliumchromoxalates.

Es wurde nun versucht, ein Salz herzustellen, in welchem das Kali im Kaliumchromoxalat durch Ammonium ersetzt ist, z. B wie bei:

$$K_3 . (NH_4)_3Cr_2 6C_2O_4 + 5H_2O.$$

Zu diesem Zwecke wurde eine heiss gesättigte Lösung von 29,5 Grm. Kaliumdichromat zu einer Lösung von 28,4 Grm. krystallisirtem Ammoniumoxalat und 88,2 Grm. krystallisirter Oxalsäure gesetzt. Nachdem die Einwirkung vorüber, wurde die Lösung eingedampft, bis freies Ammoniak mit den Dämpfen entwich. Nach einigem Stehen wurde ein gleichmässiges Produkt von schönen prismatischen Krystallen erhalten, welche im Aeusseren von Kaliumchromoxalat nur dadurch sich unterschieden, dass sie gewöhnlich kürzer waren. Auch diese zeigten kornblumenblaue Farbe bei durchscheinendem Lichte. Das

---

[1]) Hartley, Proc. Roy. Soc. 21, 499.

Salz wurde analysirt. Der Analyse dieser und analoger Salze stellen sich ungemein grosse Schwierigkeiten in den Weg.

Das Ammoniak wurde bestimmt, indem man eine abgewogene Menge des Salzes mit einer Lösung kaustischen Kalis erhitzte und das ausgetriebene Ammoniakgas in Normalsäure auffing. Vor der Bestimmung des Chroms wurde das Salz zunächst sorgfältig erhitzt und dann der Rückstand mit ungefähr 3 Thln seines Gewichtes einer Mischung von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat geschmolzen. Nach der Schmelzung wurde die Masse in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, dann mit schwefliger Säure reducirt und schliesslich durch wässriges Ammoniak gefällt. Das so gefällte Chromhydroxyd wurde gewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und abermals gefällt. Diese zweimalige Fällung wurde bei allen diesen Analysen ausgeführt. Einige Mal wurde die Bestimmung durch Fällung als chromsaures Quecksilber versucht, indem man hierzu Quecksilbernitrat anwandte, während die Lösung vorsichtig mit Salpetersäure angesäuert wurde. Das alkalische Chromat wurde aber meist reducirt und die Resultate waren stets ungenaue, daher wurde diese Methode der Untersuchung verworfen.

Das Kali wurde als Chlorid bestimmt.

Folgendes sind die erhaltenen Zahlen:

0,9567 Grm. verloren bei 100° 0,0947 Grm. = 9,89 % H_2O.
0,5819 Grm. verloren bei 100° 0,0577 Grm. = 9,91 % H_2O.
0,8992 Grm. gaben 0,0510 Grm. NH_3 = 6,00 % NH_4.
0,5819 gaben 0,1420 Grm. KCl = 12,77 % K.
1,6010 gaben 0,2750 Grm. Cr_2O_3 = 11,78 % Cr.
1,1935 gaben 0,2042 Grm. Cr_2O_3 = 11,74 % Cr.
0,7304 gaben 0,1240 Grm. Cr_2O_3 = 11,55 % Cr.

	Berechnet $K_3(NH_4)_3Cr_2 6C_2O_4 + 5H_2O$:	Gefunden:		
H_2O	10,07	9,89	9,91 %	—
NH_4	6,04	6,00	— „	—
K	13,10	12,77	— „	—
Cr	11,69	11,78	11,74 „	11,55 %.

Das Spectrum des von diesen Krystallen durchgelassenen Lichtes wurde untersucht und auch dieses als mit dem vom Kaliumchromoxalat identisch gefunden. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Eine solche Lösung gab genau dasselbe Absorptionsspectrum, wie die Kaliumchromoxalatlösung

erzeugte. Es folgt hieraus, dass hier dieselben Beziehungen zwischen dem Absorptionsspectrum, welches durch die Krystalle und dem, welches durch die wässrige Lösung eines jeden der Salze geliefert wurde, bestehen. Es folgt ferner, dass die wichtigeren Absorptionsbänder bei den Krystallen näher dem rothen Ende des Spectrums zu gelegen sind, als dies der Fall ist, wenn jedes der Salze in Wasser gelöst ist. Aus den Thatsachen[1]), dass alle diese Salze identische Spectra geben, wenn man sie unter ähnlichen Bedingungen untersucht, dass diese Körper chemisch nicht einfache Oxalate sind und daraus, dass das Kalium des Kaliumchromoxalats ganz oder theilweise durch andere Metalle ersetzt werden kann, ist es klar, dass wir es mit sehr beständigen Verbindungen zu thun haben, die indessen nicht den gewöhnlichen Charakter der Doppelsalze zeigen, sie sind vielmehr in ihren Eigenschaften mehr den Doppelcyaniden ähnlich, wie z. B. Kaliumferricyanid, $K_6Fe_2(CN)_{12}$. Ist dies der Fall, so ersetzt das Chrom in solchen Salzen einen Theil des Säureradikals und, wie die Säure $H_6Fe_2(CN)_{12}$ besteht, erscheint es dann auch nicht unmöglich, dass ein Körper von der Zusammensetzung $H_6Cr_2 6C_2O_4$ existirt.

Der erste Versuch, um dies zu prüfen, war der, Chromoxalat herzustellen und seine Eigenschaften näher zu untersuchen.

Chromoxalat. (Nr. 3 u. 4.)

Es ist bekannt, dass Chromhydroxyd in Oxalsäure löslich ist; es ist jedoch sehr schwierig, das Oxalat selbst zu isoliren (vergl. auch Kistiakowsky, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 97. 1890).

Graham[2]) sagt: „Ich machte verschiedene Versuche, Chromoxalat zu krystallisiren, aber ohne Erfolg. So hatte ich keine Gelegenheit, seine Constitution in Beziehung zu dem Obigen näher zu untersuchen“ (i. e.: Kaliumchromoxalat). Es wurden zwei Versuche gemacht. Zuerst wurden 113,4 Grm. wiederholt umkrystallisirte Oxalsäure in heissem Wasser gelöst und hierzu eine wässrige Lösung von 20 Grm. Chromtrioxyd (frei

---

[1]) Vergl. auch B. O. Peirce bei E. Wiedemann, Wied. Ann. 5, 515. 1878.

[2]) Graham's Untersuchungen S. 376.

von Schwefelsäure) hinzugefügt. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, dass eine Verbindung $H_6Cr_2 6C_2O_4$ entstehen musste. Nachdem das Aufbrausen aufgehört hatte, wurde die Lösung eingedampft; zugleich wechselte die Substanz die Farbe, wurde aber zuletzt blau bei Tageslicht und roth bei Lampenlicht. Es wurde nun zum Krystallisiren über Schwefelsäure bei Seite gestellt. Oxalsäure schied sich aus und wurde von Zeit zu Zeit entfernt, bis eine dicke, syrupartige Masse zurückblieb, welche endlich in halbkrystallinischem Zustande erhalten wurde und stark roth gefärbt war.

Beim zweiten Versuch wurden portionsweise kleine Mengen Oxalsäure benutzt. Es kamen zur Verwendung: 132 Grm. wiederholt krystallisirte Oxalsäure und 30 Grm. Chromtrioxyd (frei von Schwefelsäure). Beide wurden in Wasser gelöst und dann in derselben Weise wie beim ersten Versuch behandelt. Die bleibende Farbe der Lösung war auch dieselbe, wie die beim ersten Versuch erhaltene. Der unbedeutende Ueberschuss von Oxalsäure krystallisirte schnell aus, worauf eine dicke, syrupartige Masse — ganz wie beim vorhergehenden Versuche — zurückblieb und zuletzt auch auskrystallisirte.

Das Salz wurde mit folgendem Resultat analysirt:

1,0173 Grm. verloren bei 120° 0,2310 Grm. = 22,61 % H_2O.
0,9484 Grm. verloren bei 120° 0,2130 Grm. = 22,46 % H_2O.
0,3992 Grm. gaben 0,1265 Grm. Cr_2O_3 = 31,69 % Cr_2O_3.
0,7615 Grm. gaben 0,3510 Grm. C_2O_3 = 46,09 % C_2O_3.
0,8520 gaben 0,3700 Grm. C_2O_3 = 45,95 % C_2O_3.

	Berechnet $Cr_2 3C_2O_4 + 6H_2O$:	Gefunden:	
Cr_2O_3	31,99	31,69 %	—
C_2O_3	45,34	45,95 „	46,09 %
H_2O	22,67	22,61 „	22,46 „

C_2O_3 wurde nach Graham's Methode bestimmt, dadurch nämlich, dass das Salz mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und die Abgabe von CO_2 und CO bestimmt wurde.

Das wasserhaltige Chromoxalat sieht in der Masse beinahe schwarz aus, in dünnen Schichten zeigt es jedoch eine röthlich-blaue Farbe. In Wasser löst es sich leicht zu einer bei Lampenlicht röthlich-blau gefärbten Flüssigkeit. An der Luft ist es leicht zerfliesslich, in gewöhnlichem Alkohol löst es sich. Das wasserfreie Salz scheint jedoch in reinem Alkohol nicht löslich zu sein. Man erhält das wasserfreie Salz,

indem man das wasserhaltige Salz auf 120° erhitzt. Es hat eine schöne tief grüne Farbe. Merkwürdigerweise scheint es in kaltem Wasser nicht unmittelbar löslich zu sein; nachdem es jedoch einige Zeit gestanden hat, nimmt es Krystallwasser auf und löst sich dann. In heissem Wasser ist es sofort löslich. Mit Calciumchlorid, Silbernitrat und analogen Substanzen giebt es keinen Niederschlag. Natriumcarbonatlösung erzeugt in der Kälte keinen Niederschlag, die Lösung wird grün und beim Erhitzen entsteht ein Niederschlag. Kaliumbicarbonat, sowohl in Lösung als in gewöhnlichem Zustande, ruft ein lebhaftes Aufbrausen hervor.

Eine dünne Schicht der gesättigten wässrigen Salzlösung giebt folgendes Absorptionspectrum (3):

Ununterbrochene Absorption bei 714 endigend, ein besonders breites, etwas unbestimmtes Band von 704—689, sodann einen Schatten bei 653, angrenzend an die breite Absorption von 610—503. Ausserdem wenige blaue durchgelassene Lichtstrahlen und schliesslich ununterbrochene Absorption von 471.

Das Absorptionsspectrum einer Lösung des Chromoxalats ist nicht dasselbe, wie dasjenige, welches die Chromdoppeloxalate unter gleichen Bedingungen gaben. Das Hauptband ist beim Chromoxalat viel breiter und undeutlicher, als bei den Chromdoppeloxalaten; seine Ränder sind verwaschen und gehen allmählich in den helleren Theil des Spectrums über. Beide beginnen allerdings bei der Stelle 704, gleichen aber einander in keiner anderen Hinsicht. Auch wenn man die Schichtdicke der untersuchten Lösung ändert, ergeben die Untersuchungen keinerlei weitere Aehnlichkeit. Die drei schwächeren, den Chromdoppeloxalaten eigenen Bänder fehlen beim Chromoxalat vollständig. Das Absorptionsspectrum der Chromdoppeloxalate ist also nicht identisch mit dem des Chromoxalates; mit anderen Worten: das Absorptionsspectrum der Chromoxalate rührt nicht vollständig von den Schwingungen eines Theiles seines Moleküls her, wohl aber von den Schwingungen der ganzen Verbindung, und soweit als diese Untersuchungen gehen, scheint es, dass der positivere Theil der Verbindung keinen Einfluss auf die Molekularschwingungen hat.

Es wurde nun eine Lösung des Chromoxalates durch Diges-

tion eines Ueberschusses von Chromhydroxyd mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Oxalsäure bereitet. Die abfiltrirte Lösung gab genau das eben beschriebene Spectrum. Dasselbe war der Fall beim Absorptionsspectrum der alkoholischen Lösung des wasserhaltigen Chromoxalats.

Die Untersuchung des Absorptionsspectrums des festen Chromoxalates ist etwas schwierig. Durch Abdampfen einer Lösung des Salzes auf einem hin und her bewegten Glase konnte ich erkennen, dass das Hauptband ein wenig näher nach dem rothen Ende des Spectums zu erschien, als dies in der Lösung der Fall war.

Obgleich keine Verbindung des Chromoxalates mit Oxalsäure beim Eindampfen einer Lösung, welche diese Substanzen enthält, auskrystallisirt, so ist doch anzunehmen, dass es zwei solcher Verbindungen giebt, welche in Lösung existiren. Es wurde beobachtet, dass, wenn Chromoxalat in Wasser gelöst dann etwas Oxalsäure hinzugefügt und die Lösung schwach erwärmt wurde, ein Absorptionsspectrum auftrat, welches zwei schwache helle, dünne Bänder in dem rothen Theile des Spectrums zeigte, sowie auch die drei matten, eigenthümlichen Bänder, welche für die Chromdoppeloxalate so charakteristisch sind, welche aber das Chromoxalat selbst nicht liefert, ganz gut zeigte. Die nähere Bedeutung dieser zwei Linienspectren wird beim rothen Kaliumchromoxalat behandelt werden.

Das Absorptionsspectrum ist folgendes: (Nr. 4.)

Ununterbrochene Absorption bei 800 endigend, ein scharfes Band bei 710, ein schwaches, scharfes, sehr dunkles Band mit dem Mittelpunkt 704, ein noch etwas schwächeres, aber ebenfalls scharfes Band mit dem Mittelpunkt 695; ausserdem zwei andere bei 681 und 663 gelegene Bänder, breite Absorption bei 650—505 und ununterbrochene Absorption von 471.

Bei anhaltendem Erhitzen dieser Lösung und, wenn nöthig, einem weiteren Zusatz von Oxalsäure verschwindet das Band bei 695 und es bleibt ein Absorptionsspectrum, das in jeder Hinsicht mit dem der Chromdoppeloxalate übereinstimmt und zwar in einer Lösung, die ursprünglich Chromaxalat und Oxalsäure enthielt.

Es ist gezeigt worden, dass die Chromoxalate der Metalle identische Absorptionsspectra geben; man muss daher an-

nehmen, dass die Wasserstoffverbindung des Chromoxalates auch dasselbe Absorptionsspectrum geben würde und diese wäre in der obigen Lösung vorhanden.

Croft's rothes Kaliumchromoxalat:
$K_2Cr_2 4C_2O_4 + 8H_2O$ oder $12H_2O$. (Nr. 5.)

Ich stellte eine Portion dieses Salzes nach der Croft'schen Vorschrift dar, und zwar durch Einwirkenlassen von 55 Gewichtstheilen Oxalsäure auf eine Lösung von 19 Thln. Kaliumdichromat, Eindampfen auf ein kleines Volumen und Beiseitestellen zur Krystallisation. Nach Verlauf einiger Wochen war das Salz erhalten. Die Krystalle wurden in Wasser gelöst und gaben folgendes Absorptionsspectrum (5):

Ununterbrochene Absorption bei 800 endigend, ein schwaches, abschattirtes Band bei 710, zwei dünne, dunkle Bänder mit dem Mittelpunkte 704 nnd 695, zwei scharfe, bei 681 und 663 gelegene Bänder, breite Absorption von 633 bis 502 und ununterbrochene Absorption von annähernd 467 an.

Es könnte so scheinen, als ob dieses Spectrum mit den dunklen Doppellinien bei 704 und 695 für die Salze von der Formel $M'_2Cr_2 4C_2O_4$ typisch sei. Nun ist aber gezeigt worden, dass dieses das Absorptionsspectrum ist, welches bei der ersten Einwirkung der Oxalsäure auf eine Lösung von Chromoxalat entsteht und welches, wie vorher erwähnt wnrde, unzweifelhaft als das Absorptionsspectrum der Wasserstoffverbindung der Serie $M'_2Cr_2 4C_2O_4$ angenommen werden muss.

Ausserdem ist gezeigt worden, dass, sobald die Lösung mit mehr Oxalsäure erhitzt wurde, das Band 695 verschwand, während die zurückbleibenden Bänder mitsammt dem dunklen Band bei 704 dunkler wurden und wir ein Absorptionsspectrum haben, welches identisch ist mit dem von den Salzen der gewöhnlichen Formel $M'_6Cr_2 6C_2O_4$ gegebenen. Da nun in keinem Falle irgend ein Metall M' zugegen gewesen ist, sondern nur Wasserstoff, so folgt, dass das gegebene Absorptionsspectrum der Wasserstoffverbindung dieser Reihe angehören muss. Die Constitution dieser zwei Salzgruppen:

$$M'_6Cr_2 6C_2O_4 \text{ und } M'_2Cr_2 4C_2O_4$$

ist nicht die von Doppelsalzen, da in diesem Falle ihre Absorptionsspectra nicht von dem des Chromoxalates verschieden

sein würden; die Constitution ist vielmehr die den Salzen der zwei Säuren:

$$H_6Cr_2 6C_2O_4 \text{ und } H_2Cr_2 4C_2O_4$$

zukommende. Aus diesem Grunde sind diese Verbindungen an dieser Stelle durchgängig als Chromoxalate bezeichnet worden.

Andere analoge Doppeloxalate.

Es ist bekannt, dass die Doppeloxalate der Alkalien mit Eisen, Mangan und Cobalt eigenthümliche Farben besitzen. So ist das Ferrisalz gewöhnlich gelb, während Kaliumeisenoxalat eine schön grüne Farbe, ähnlich den Ferrosalzen zeigt. Die Cobaltsalze dagegen sind im wasserfreien Zustande blau und wasserhaltig roth, während Kaliumcobaltoxalat von schön grüner Farbe, nicht unähnlich der der Nickelsalze ist. Mit Rücksicht hierauf und auf die Ergebnisse als auf die Constitution der Chromoxalate, erscheint es wünschenswerth, die spectroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen näher zu untersuchen. Die Doppelsalze des Ammoniums und des Kaliums mit Ferri-, Mangan-, Cobalt- und Kupferoxalaten wurden hergestellt und spectroskopisch untersucht.

Ammonium-Ferrioxalat: $(NH_4)_6Fe_2 6C_2O_4 + 6H_2O$.

(Tabelle I, Nr. 6.)

Das Salz wurde in Wasser gelöst und eine Schicht der Lösung von der Dicke 6,4 Cm. untersucht. Diese ergab ununterbrochene Absorption von 698, bei 623 aufhörend, und dann continuirliche Absorption von 489 bis zum Ende des Spectrums (6). Es ist bekannt, dass dieses Salz, wie viele andere, durch Licht zersetzt wird.

Es wurden nun einige Versuche angestellt, um die Grenzen der activeren Strahlen, welche diese Zersetzung bewirken, festzustellen. Glasröhren, welche Lösungen dieses Salzes enthielten, wurden in helle, farblose Glasflaschen gesetzt, welch' letztere concentrirte Lösungen folgender Körper enthielten: Ammoniumkupfersulfat, Kaliumdichromat, Ammoniumferrioxalat (welches nach Beginn der Zersetzung häufig erneut wurde) und Kupferchlorid. Die Flaschen und Röhren waren sorgfältig mit dunklem Papier bedeckt, welches vollständig bis an die Aussenseite der Flüssigkeit in dem äusseren Gefässe

reichte, so dass das einzige Licht, welches beim Versuche zu der die Lösung enthaltenden Röhre drang, eine schützende Schicht der obigen Lösung, welche eine Dicke von 2 Cm. hatte, durchsetzte. Das von einer Schicht von dieser Dicke der schützenden Flüssigkeit gegebene Absorptionsspectrum wurde sodann mit folgendem Resultat bestimmt:

	Continuirliche Absorption.	Continuirliche Absorption.
1. Ammoniumkupfersulfat . . .	500	418.
2. Kaliumdichromat	717	543.
3. Kupferchlorid	608	480.
4. Ammmoniumeisenoxalat . .	698	465.

Die dem Versuche unterworfene Ammoniumeisenoxalatlösung wurde vollständig zersetzt, nachdem sie, in (1) Ammoniumkupfersulfat stehend, dem Sonnenlicht zwei Tage lang ausgesetzt worden war.

In (2) Kaliumdichromatlösung trat nach 5tägigem Stehenlassen keine Zersetzung ein.

In (3) Kupferchlorid erschien nach 5tägigem Stehen eine sehr schwache Zersetzung.

In (4) Ammoniumeisenoxalatlösung war sodann eine noch grössere Zersetzung, als in dem Falle 3, eingetreten, nachdem diese dieselbe Zeit — 5 Tage — gestanden hatte.

Nach diesen Untersuchungen zu urtheilen, liegen die besonders activeren Strahlen zwischen 480 und 418.

Es ist der Beachtung werth, dass diese Strahlen, welche von der obigen Dicke des Ammoniumeisenoxalates durchgelassen wurden, noch fähig sind, einen gewissen Betrag von Zersetzung in diesen Salzen zu erzeugen, obgleich die schützende Schicht von Ammoniumeisenoxalat nach der Zersetzung häufig erneut wurde. Diese Versuche wurden in den Sommermonaten angestellt.

Kaliumeisenoxalat: $K_6Fe_2 6C_2O_4 + 6H_2O$.

Dieses Salz giebt in Lösung ein ähnliches Absorptionsspectrum: Ununterbrochene Absorption bei 698, dann einen leichten Schatten bei 627 und ununterbrochene Absorption von 489. Die Krystalle dieses Salzes wurden nun untersucht, aber ohne dass bestimmte Bänder aufgefunden werden konnten. Um zu sehen, ob Eisenoxalat sich verschieden verhält, wenn es in

Oxalsäure aufgelöst wird, wurde ein entsprechender Versuch angestellt, dabei ergab sich, dass dann viel geringere Absorption in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums vorhanden war. Die ununterbrochene Absorption reichte nur bis 790, während sie bis 698 in den Doppelsalzen sich erstreckte.

Kaliummanganoxalat: $K_6Mn_2 6C_2O_4 + 6H_2O$. (7).

Man erhält dieses Salz leicht durch Einwirkenlassen von Braunstein auf eine Lösung von saurem Kaliumoxalat. Da es sehr unbeständig ist, muss es sofort untersucht werden. Die Lösung war schön dunkelroth gefärbt; Absorptionsbänder konnten aber keine beobachtet werden, sondern nur ununterbrochene Absorption von 704 und 601.

Das entsprechende Ammoniumsalz gab dasselbe Absorptionsspectrum.

Kaliumcobaltoxalat: $K_6Co_2 6C_2O_4 + 6H_2O$. (Nr. 8).

Dieses Salz ist von Kehrmann und Pickersgill[1]) ausführlich beschrieben worden. Es krystallisirt in nahezu schwarzen Prismen, welche dichroitisch — grün und blau — sind. Die Lösung ist schwach dunkelgrün gefärbt und giebt ein breites Absorptionsband in dem grünen Theile des Spectrums.

Meine Messungen haben folgendes ergeben: Ununterbrochene Absorption bis 770 mit einem Schatten bis 710. Dann ein breites Absorptionsband von 657 bis 543 und ununterbrochene Absorption von 469.

Kaliumkupferoxalat: $K_2Cu 2C_2O_4 + 2H_2O$. (Nr. 9).

Dieses Salz gab, wie die anderen Kupfersalze, eine blaue Lösung. Mit einer Dicke von 9,2 Cm. der Lösung wurde nun das Absorptionsspectrum untersucht. Es waren jedoch keine Absorptionsbänder sichtbar, nur ununterbrochene Absorption bis 639 und von 411 an. Es wurden sodann die Krystalle untersucht, aber mit einem ähnlichen Resultate wie oben. Genau dasselbe gilt auch für das Ammoniumsalz.

Da nun die vorhergehenden Oxalate, wie gezeigt wurde, keine charakteristische Absorptionsspectra gaben, so ist es auch unmöglich, ihre Constitution durch dieselben spectroskopischen

[1]) F. Kehrmann u. N. Pickersgill, Ber. 24, 2324. 1891.

Methoden festzustellen, welche für die entsprechenden Chromoxalate benutzt worden sind. Aber ich glaube, dass die beobachteten Ergebnisse immerhin der Erwähnung werth sind.

Analoge Verbindungen mit Malonsäure.

Nachdem gezeigt wurde, wie die verschiedenen Chromdoppeloxalate sich spectroskopisch zu einander, zu Chromoxalat selbst und auch zu den analogen Oxalaten anderer Metalle, verhalten, hielt ich es für wünschenswerth, ähnliche Verbindungen der verschiedenen organischen Säuren zu untersuchen. Als die Säure nun, welche zunächst hierzu zu benutzen war, ergab sich naturgemäss die der Oxalsäure homologe, nämlich die Malonsäure.[1]) In folgenden Untersuchungen liess man in einigen Fällen die Säure in der Kälte auf einen Ueberschuss von Chromhydroxyd einwirken, in anderen Fällen dagegen wurde die Säure in grossem Ueberschuss auch heiss hinzugefügt, sobald dies ohne Zersetzung möglich war.

Es wurden verschiedene Proben Chromhydroxyd hergestellt und dabei Vorsichtsmassregeln angewandt, es frei von fixem Alkali zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde Chromtrioxyd in Wasser gelöst, durch Alkohol reducirt und sodann durch Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss gefällt. Der erhaltene Niederschlag von Chromhydroxyd wurde durch Dekantiren gut ausgewaschen, sodann auf ein Filter gebracht und nun wiederum gut gewaschen. Es wurde sodann wieder in Salzsäure gelöst und nochmals in derselben Weise wie oben gefällt und gewaschen bis das Waschwasser mit durch Salpetersäure angesäuerter Silbernitratlösung keinen Niederschlag mehr gab.

Es wurden wiederholte Versuche gemacht und zu jedem derselben eine andere Probe Chromhydroxyd benutzt. In einigen Fällen wurde auch eine andere, von einer gänzlich verschiedenen Quelle bezogene Säure benutzt, aber stets war das Resultat genau dasselbe.

Malonsäure: $CH_2(CO_2H)_2$. (Nr. 11)

Eine concentrirte wässrige Lösung dieser Säure löst frisch gefälltes Chromhydroxyd nur langsam auf. Die Lösung ist

[1]) Diese und die anderen benutzten organischen Säuren wurden von Kahlbaum in Berlin bezogen.

von schön bläulich-purpurner Farbe und gab folgendes Absorptionsspectrum: Continuirliche Absorption bis 714, ein Band von 695– 689, einen Schatten, bei 655 anfangend. breite Absorption von 623– 503 und continuirliche Absorption von 464.

Vergleicht man dieses Spectrum mit demjenigen des Chromoxalates, so findet man zwar, dass es ihm ähnlich ist, dennoch scheint es mit ihm nicht identisch zu sein, da, wie wiederholte Beobachtungen ergeben haben, der Mittelpunkt des Bandes im rothen Theile des Spectrums näher dem brechbareren Ende zu liegt. Auch ist es etwas dunkler, während die breite Absorption in beiden annähernd als gleiche erscheint.

Malonsäure im Ueberschuss dieser Lösung zugefügt, schien keinen Einfluss auf das Absorptionsspectrum zu machen. In dieser Hinsicht also unterscheidet sie sich von der Oxalsäure in ihrer Einwirkung auf Chromoxalat.

Es wurde jetzt etwas Ammoniummalonat zur Lösung des Chromhydroxyd in Malonsäure gegeben und die Lösung erwärmt. Die resultirende Lösung gab ein von dem obigen verschiedenes Absorptionsspectrum, welches aber ähnlich dem ist, welches die Chromdoppeloxalate von der Formel $M'_6Cr_2 6C_2O_4$ liefern, es ist wahrscheinlich eine ähnlich constituirte Verbindung entstanden. Das Ammoniummalonat wurde bei einem anderen Versuche durch Kaliummalonat mit dem gleichen spectroskopischen Resultate ersetzt. Es wurde gefunden, dass das Ammoniumsalz nicht so gut als das Kaliumsalz krystallisirt, deshalb wurde eine Quantität des letzteren durch Einwirkung eines Ueberschusses frisch gefällten Chromhydroxyds auf eine Lösung von saurem Kaliummalonat hergestellt. Ist das Chromhydroxyd frisch gefällt, so geht die Einwirkung nur langsam von statten. Diese Lösung giebt ein äusserst dunkles Band, dessen Mittelpunkt 701 ist. Wurde Säure im Ueberschuss benutzt oder, was dasselbe ist, war das Chromhydroxyd nicht in genügender Menge vorhanden oder wurde es nicht lange genug digerirt, so erschienen in dem rothen Theile des Spectrums zwei dunkle Bänder. Dasselbe ist unter ähnlichen Bedingungen der Fall mit dem Oxalate.

Eine zweistündige Digestion wurde für gewöhnlich nöthig gefunden. Es wurde dann filtrirt, auf ein geringes Volumen eingedampft und, sobald das Salz anfing auszukrystallisiren,

über Schwefelsäure gestellt. Das Salz ist äusserst löslich in Wasser und etwas schwierig zu krystallisiren. In einigen Fällen wurden, falls die Krystallisation unvollkommen war, die Krystalle mit Alkohol gewaschen.

Das Salz wurde analysirt und folgende Zahlen erhalten:

0,7865 Grm. verloren bei 120° 0,0812 Grm. = 10,32 % H_2O.
0,7865 Grm. gaben 0,1200 Grm. Cr_2O_3 = 15,24 % Cr_2O_3 = 10,45 % Cr.
1,2532 Grm. gaben 0,1839 Grm. Cr_2O_3 = 14,66 % Cr_2O_3 = 10,06 % Cr.
1,7030 Grm. gaben 0,2540 Grm. Cr_2O_3 = 14,97 % Cr_2O_3 = 10,30 % Cr.
0,6810 Grm. gaben 0,2787 Grm. KCl = 40,93 % KCl = 21,47 % K.

	Berechnet	Gefunden:		
	$K_6Cr_2 6(C_3H_2O_4) + 6H_2O$:			
K	22,15	—	—	21,47 %
Cr	9,82	10,06	10,30	10,45 „
H_2O	10,19	—	—	10,32 „

Es kann daher kaum zweifelhaft sein, dass dies ein Salz der Malonsäure ist, welches in seiner Zusammensetzung der entsprechenden Verbindung der Oxalsäure, d. h. dem Kaliumchromoxalat, analog ist. Gleich diesem Körper ist es dichroitisch: grün und blau. Unter dem Mikroskop gesehen, erscheinen die Krystalle des Salzes von schön grüner Farbe oder bei durchscheinendem Licht längs der Achsen von tief indigoblauer Farbe. Bei Tageslicht ist das Salz grün, bei Lampenlicht aber röthlich-blau. Die Krystalle sind intensiv grün gefärbt, so dass nur die dünnsten Krystalle Licht durchlassen, welches bei Lampenlicht röthlich-blaue Farbe zeigt. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Wird Silbernitrat zur Lösung hinzugefügt, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag von röthlich-blauer Farbe, welcher das entsprechende Silbersalz ist. Dieser Körper ist nur wenig löslich in kaltem, aber sehr löslich in heissem Wasser. Das Absorptionsspectrum der Silberverbindung ist dasselbe, wie das des Kaliumsalzes. Calciumchlorid giebt, zu einer Lösung von Kaliumchrommalonat gefügt, keinen Niederschlag.

Die Krystalle, welche durch langsames Abdampfen erhalten wurden, waren grösser und wurden auf ihr Absorptionsspectrum untersucht, indem man sie zwischen Glas brachte und dieses mit Canadabalsam verkittete. Das Absorptionsspectrum, welches sich so ergab, war ähnlich den Krystallen des entsprechenden Kaliumoxalates. Das hauptsächliche Ab-

sorptionsband in dem rothen Theile des Spectrums ist indessen merklich dunkler und schärfer. Es ist ausserdem bemerkenswerth, dass es deutlich näher dem blauen Ende des Spectrums zu gelegen ist und ausserdem: was häufig als ein Schatten bei den Absorptionsspectren erschien, ergiebt sich bei diesem Salze als ein bestimmtes Band bei 655.

Das Absorptionsspectrum (10) des Krystalles dieses Salzes ist folgendes:

Ein schwaches dünnes Band bei 714, ein sehr dunkles, scharfes Band bei 701, zwei bei 681 und 660 gelegene schwache Bänder und ausserdem ein anderes schwaches Band bei 655, welches sich an die breite, bei 507 endigende Absorption anschliesst, und zuletzt continuirliche Absorption von 465.

Die wässrige Lösung des Salzes ist von röthlich-blauer Farbe und giebt ein Absorptionsspectrum, welches genau dasselbe, wie das des Krystalls ist. Der einzige Unterschied ist der, dass die Bänder 681, 660 und 655 weniger charakteristisch und weniger scharf sind. Wird ein Ueberschuss von Malonsäure zur Lösung des Kaliumchromoxalates zugefügt, so treten im rothen Theile des Absorptionsspectrums anstatt des einen zwei dunkle, scharfe Bänder auf. Vergleicht man diese Bänder mit denen, welche die Lösung des Salzes $K_2Cr_24C_2O_4$ gab, so liegen die obigen ein wenig näher dem blauen Ende des Spectrums zu. In anderer Hinsicht sind aber diese Absorptionsspectra einander ähnlich.

Es scheint daher nicht unwahrscheinlich, dass diese Verbindung der Malonsäure analog dem Salze $K_2Cr_24C_2O_4$ zusammengesetzt ist, es ist mir jedoch nicht geglückt, es für sich zu gewinnen.

Nachdem ich nun gezeigt habe, dass eine Doppelverbindung von Kalium und Chrom mit Malonsäure, von analoger Zusammensetzung, Eigenschaften und Absorptionsspectrum, wie das entsprechende Salz der Oxalsäure, existirt, glaubte ich natürlich, dass die Verbindung mit der nächsten Säure derselben Reihe — der Bernsteinsäure genau auf dieselbe Methode, welche mir gestattete, das Kaliumchrommalonat zu erhalten, herzustellen sei. Ich benutzte eine Portion des Chromhydroxyd, welches für die Herstellung der Malonsäureverbindung frisch

hergestellt war und nun mit einer Lösung von saurem Kaliumsuccinat frisch gefällt wurde. Das Chromhydroxyd löste sich aber weder auf, noch war die Flüssigkeit auch nur eine Spur gefärbt. Ich versuchte nun, das Chromhydroxyd in einer concentrirten wässrigen Lösung von Bernsteinsäure zu lösen. Nachdem ich längere Zeit erhitzt hatte, löste sich eine kleine Menge auf.[1]) Die Lösung zeigte bei Tageslicht grüne und bei Lampenlicht röthliche Farbe. Sie ist also in der Farbe verschieden von den Doppelsalzen, welche ich vorher untersucht hatte, und, was besonders hervorzuheben ist, das Absorptionsspectrum ist ebenso verschieden (12). Charakteristisch sind diesem zwei dunkle, bei 727—715 und 679—670 gelegene Bänder. Diese Absorptionsbänder sind weder so dunkel, noch so scharf, wie das hauptsächliche Band in dem rothen Theile des Spectrums, welches die vorhergehend erwähnten Verbindungen der Oxalsäure und Malonsäure gegeben haben. Zwischen diesen Bändern liegen zwei andere, etwas schwächere, aber ziemlich scharfe Bänder bei 707 und 693. Bei 655 liegt noch ein anderes Band, welches ziemlich schwierig zu sehen ist, da es sich an die breite Absorption, welche sich von 644 bis 537 ausdehnt, anschliesst. Zuletzt endlich erscheint continuirliche Absorption von 498 an.

Der ganze Charakter dieses Absorptionsspectrums ist vollkommen verschieden von dem der vorher beschriebenen. Es ist (wie später gezeigt werden wird) mehr dem der Salze mit den fetten Säuren verwandt, wenn diese auf dieselbe Weise bereitet werden. Ich bemühte mich, auch in diesem Falle ein Doppelsalz zu erhalten, freilich ohne Erfolg, wohl aus dem Grunde, weil die Menge der Chromverbindung in Lösung zu gering war.

Absorptionsspectra, welche hervorgebracht wurden durch Lösen des Chromhydroxyds in verschiedenen organischen Säuren.

Ich habe die Absorptionsspectra, welche die Lösung des Chromhydroxyds in verschiedenen anderen organischen Säuren giebt, untersucht, um zu sehen, wie die spectroskopischen

[1]) Das Chromhydroxyd muss frisch gefällt sein, denn wenn es steht, wird es leicht in Bernsteinsäure und anderen schwachen Säuren unlöslich.

Eigenschaften je nach dem bekannten Unterschiede in der Constitution der zu den Versuchen benutzten Säuren abweicht. Folgende Säuren wurden für diesen Zweck gewählt: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure. Valeriansäure, Heptylsäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Tribromessigsäure, Glycolsäure, Milchsäure, Trichlormilchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Isäthionsäure.

Ameisensäure. Frisch gefälltes Chromhydroxyd wird von dieser Säure leicht gelöst. Die Lösung ist bei Tageslicht von grünlich-blauer Farbe, während sie bei Lampenlicht in dicken Schichten roth und in dünnen Schichten grün erscheint. Das Absorptionsspectrum (13) besteht aus zwei dunklen, bei 721 bis 714 und 674—666 gelegenen Bändern; ausserdem aus zwei schwachen und dünnen Bändern, welche zwischen jenen bei 704 und 689 liegen. Dann folgt die breite Absorption, welche mit einem Schatten bei 650 beginnt, bei 611 dunkel wird und bei 544 endigt. Darüber hinaus ist continuirliche Absorption von 470 an.

Es wurden verschiedene Proben des Chromhydroxyds benutzt; die resultirenden Absorptionsspectra der verschiedenen Lösungen unterschieden sich jedoch nicht von dem eben angeführten. Ausserdem wurde bei einzelnen Versuchen die Lösung mit einem Ueberschuss von Chromhydroxyd und bei anderen wieder mit einem Ueberschuss der betreffenden Säure angewandt. Auch Erwärmen der Lösung veränderte die Stellung der Bänder nicht, nur erschien dann das ganze Spectrum in Folge allgemeiner Absorptiou etwas verdunkelt.

Essigsäure. Auch diese Säure löst Chromhydroxyd leicht auf. Die Lösung ist bei Tageslicht grün, bei Lampenlicht in dicken Schichten roth, in dünnen Schichten dagegen grün. Sie gab ein Absorptionsspectrum, das nicht von dem von der Lösung der Ameisensäure gegebenen unterschieden werden konnte. Wurden die Absorptionsspectra, welche die zwei Lösungen, enthaltend Ameisensäure und Essigsäure, gaben, mit Hilfe eines rechtwinkligen Prismas übereinandergelagert, so konnte in der Lage der Bänder kein Unterschied beobachtet werden. Versuche zeigten, dass ganz kleine Unterschiede in der Lage schmaler Bänder deutlicher gemacht werden können,

indem man den Schnittpunkt des Fadenkreuzes des Teleskops auf dem Mittelpunkte des Bandes einstellt und nun das Teleskop mit einer Klemme fixirt, dann, ohne das Auge vom beobachteten Punkte zu bewegen, die zu vergleichende Lösung vor den Spalt stellt, indem man beobachtet, ob noch der Schnittpunkt mit dem Mittelpunkte der Bänder zusammenfällt. Nie konnte indess zwischen den zwei Lösungen ein Unterschied entdeckt werden. Da ich nun glaubte, dass mein eigenes Spectroskop nicht genügende Dispersion habe, so wurde mir durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann ein stärkerer Apparat zur Verfügung gestellt. Zuerst benutzte ich zwei Prismen und als Lichtquelle zunächst electrisches Licht und sodann von einem Heliostaten reflectirtes Sonnenlicht. Die Dispersion war aber zu gross, um die Bänder deutlich unterscheiden zu können. Mit dem gleichen Erfolge wurde ein sehr schönes Gitter bei demselben Instrument benutzt. Weder bei Sonnenlicht noch bei electrischem Lichte konnte in der Stellung der beiden Bänder ein Unterschied entdeckt werden.

Propionsäure. (Nr. 14.) Ferner wurde Chromhydroxyd in Propionsäure gelöst. Die Farbe der Lösung war dieselbe, wie die derjenigen in Ameisensäure und Essigsäure. Das Absorptionsspektrum hat die gleiche Anzahl Bänder und zeigten diese dieselben Eigenschaften. Beim Vergleichen dieses Absorptionsspectrums mit dem, welches die Ameisensäurelösung gegeben, wurde gefunden, dass die dunklen Bänder viel leichter gemessen werden konnten und dass sie ein wenig nach dem rothen Theile des Spectrums verschoben waren. Die Messungen (14) für die zwei dunklen Bänder sind 729—717 und 676 bis 668. Das schwache Band liegt bei 707, während das andere schwache Band, welches schwieriger zu messen ist, bei 689 erscheint, also an derselben Stelle, wie bei der Ameisensäure, aber dies ist, so glaube ich, aus erwähntem Grunde zufällig und ich hatte den Eindruck, als ob das ganze Spectrum gleichmässig nach dem rothen Ende des Spectrums zu verschoben wäre.

Buttersäure. (Nr. 15.) Es wurde nun eine Lösung von Chromhydroxyd in Buttersäure benutzt. Die Lösung war bei Tageslicht grünlich-blau und bei Lampenlicht je nach der Dicke der untersuchten Flüssigkeit roth oder grün. Es ist bemerkens-

werth, dass die complicirten Säuren dieser Gruppe wenig Chromhydroxyd und nur sehr schwer auflösen. Die erhaltene Lösung gab ein mit dem von der Propionsäurelösung gegebenen identisches Absorptionsspectrum.

Isobuttersäure. Diese Säure löst Chromhydroxyd nicht so leicht auf, wie Buttersäure; dennoch wurde nach einiger Zeit eine genügend concentrirte Lösung erhalten, welche sowohl bei Tageslicht als auch bei Lampenlicht grün erschien. Das Absorptionsspectrum dieser Lösung wurde sorgfältig mit demjenigen der Buttersäure verglichen. Es war das Absorptionsspectrum bei Isobuttersäure und bei Buttersäure identisch.

Valeriansäure. Diese Säure löst Chromhydroxyd nur sehr schwierig; dennoch wurde nach einiger Zeit eine zur Untersuchung taugliche Lösung erhalten. Die Farbe der Lösung war sowohl bei Tages- als auch bei Lampenlicht grün und gab ein den Lösungen anderer homologer Säuren analoges Spectrum; nur sind die Bänder weniger bestimmt, als dies bei den vorhergehend untersuchten Säuren der Fall war. Ein Vergleich dieses Absorptionsspectrums mit dem von der Lösung in Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure ergab, dass sich eine schwache, aber deutliche Bewegung aller Bänder nach dem rothen Ende des Spectrums hin zeigte, eine Erscheinung, die noch deutlicher bei der Lösung in

Heptylsäure wahrzunehmen ist. (Nr. 16.) Die Heptylsäure löst Chromhydroxyd nur schwierig auf; eine lange Digestion genügte, um eine Lösung zu erhalten, welche ein Absorptionsspectrum in einer Dicke von 2,5 Cm. zeigte. Die Lösung ist bei Tageslicht grün und bei Lampenlicht roth. Ihr Absorptionsspectrum ist — in Bezug auf die Absorptionsbänder und ihre relative Intensität — mit den von den anderen Säuren dieser Art gegebenen identisch; bei der Heptylsäurelösung jedoch liegen die Absorptionsbänder deutlich weiter nach dem rothen Ende des Spectrums zu, als dies bei den vorhergehend erwähnten Säuren der Fall ist. Das Resultat zeigte sich noch deutlicher bei Anwendung eines anderen Spectroskopes mit grösserer Dispersion, welches Herr Dr. Acworth[1])

[1]) J. J. Acworth: Beziehung zwischen Absorption und Empfindlichkeit sensibilisirter Platten, Wied. Ann. 42, 371. 1891.

so liebenswürdig war, mir zu leihen, wofür ich ihm bestens danke.

Die Messungen mit meinem eigenen Instrumente an der Heptylsäure sind folgende (16). Die zwei dunklen Bänder liegen bei 732—719 und 681—674, die zwei schwächeren Bänder bei 708 und 695, es folgt dann ein breiter Absorptionsstreifen von 650—544 und continuirliche Absorption von 480 an. Die schwachen Bänder bei 708 und 695 sind nicht so deutlich ausgesprochen, als die zwei anderen dunklen Bänder. Dies gilt für alle Säuren dieser Reihe. Sie sind daher sehr schwierig zu messen, speciell wenn man mit einem schmalen Spalt arbeitet, um alles zu sehen. Für solch' schwache Absorptionsbänder wurden wiederholte Messungen angestellt, bis übereinstimmende Zahlen erhalten wurden.

In den vorhergehenden Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Lösung von Chromhydroxyd in fetten Säuren der Structur nach analoge Absorptionsspectra liefert, dass wir aber andererseits die Erscheinung haben, dass die Absorptionsbänder nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums hin in dem Maasse vorrücken, als das Molekulargewicht des untersuchten Körpers zunimmt. Der bekannte Unterschied jedoch in der Structur der Isobuttersäuremoleküle und der der Buttersäure scheint die Stellung der Absorptionsbänder nicht zu verändern. Ausserdem ist bemerkenswerth, dass die höheren Glieder der Säuren der aliphatischen Reihe, sobald sie Chromhydroxyd gelöst enthalten, weniger bestimmte und weniger dunkle Bänder geben, als die niederen Glieder. Die breite Absorption in dem grünen Theile des Spectrums dieser Chromverbindungen ist an ihren Rändern stets so unbestimmt, dass es unmöglich ist, zu sagen, ob sie sich wie die anderen Bänder verschiebt; indess ist es wohl wahrscheinlich, dass sie es thut.

Es ist zu beachten, dass das Salz einer in der Constitution und in fast jeder anderen Hinsicht von den fetten Säuren so verschiedenen Säure, wie es doch die Bernsteinsäure ist, ein Absorptionsspectrum giebt, welches in seinen Eigenschaften mit denen der Salze der Propion- und Buttersäure identisch ist, sobald es nur ähnlich behandelt wird.

Indess lieferten drei verschiedene Proben von Chromhydroxyd dasselbe Resultat; eine etwaige Zersetzung der Säure liess sich nicht nachweisen. Worin der Grund der auffallenden spectroskopischen Analogie liegt, vermag ich zunächst nicht anzugeben.

Es wurden ferner substituirte Chloressigsäuren als Lösungsmittel für das Chromhydroxyd benutzt, um zu sehen, ob auch diese ähnliche Absorptionsspectra liefern.

Es wurde Chromhydroxyd mit den concentrirten wässrigen Lösungen der Säure bei gewöhnlicher Temperatur digerirt und die erhaltenen Lösungen so schnell als möglich mit dem Spectroskop untersucht, da die Salze sich leicht während der Untersuchung zersetzen. Die Absorptionsbänder sind sehr unbestimmt und können daher nur sehr schwer gemessen werden. Eine andere merkwürdige Eigenschaft ist die, dass die Lösungen bei Tageslicht alle eine deutlich blaue Farbe haben, während die Lösungen in den fetten Säuren grün waren.

Die Monochloressigsäurelösungen werden ohne Zweifel zersetzt, sobald man sie erhitzt, und nehmen dann eine grüne Farbe an. Das Absorptionsspectrum wird dann auch ein anderes und ist dem ähnlich, welches eine Lösung von Chromhydroxyd in Glycolsäure giebt. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Lösungen einige Zeit stehen lässt.

Folgendes sind die Ergebnisse der Messungen, welche ich von Lösungen des Chromhydroxyds in den einzelnen Säuren erhielt:

Monochloressigsäure (17). Continuirliche Absorption bis 740, Schatten bis 710, dann ein sehr schwaches Band von 698—686, ein breites Band von 655—504 und continuirliche Absorption von 480 an.

Dichloressigsäure (18). Continuirliche Absorption bis 740, Schatten bis 721, dann ein sehr schwaches unbestimmtes Band von 689—681, breite Absorption von 655—513 und continuirliche Absorption von 480 an.

Trichloressigsäure (19). Continuirliche Absorption bis 740, Schatten bis 714, ein sehr schwaches unbestimmtes Band von 701—674, breite Absorption von 655—509 und continuirliche Absorption von 480 an.

Wie die Absorptionsspectra zeigen, haben also die Salze dieser substituirten fetten Säuren mit Chromhydroxyd, im Gegensatz zu den fetten Säuren selbst, keinen verschiedenen Charakter, wenn sie nacheinander gleich behandelt werden. Ausserdem scheint mit zunehmendem successivem Ersatz des Wasserstoffs durch Chlor das Absorptionsband in dem rothen Theile des Spectrums sich nach dem brechbareren Ende zu verschieben.

Chromchlorid. Ich habe ferner das Spectrum des Chromchlorids selbst mit den obigen verglichen, da es möglich erschien, dass bei der Behandlung mit Chloressigsäure sich diese Verbindung gebildet habe und eine Lösung von Chromchlorid bekanntlich in dem rothen Theile des Spectrums ein unbestimmtes Band liefert.

Es wurden gewöhnlich zwei getrennte Proben Chromchlorid dargestellt und ausserdem zwei sogenannte colloïde Chromchloride (colloïdales Chromoxydhydrat mit etwas Chromchlorid).

Von demselben Chromhydroxyd, welches bei den früheren Untersuchungen benutzt wurde, wurde ein Theil in Salzsäure gelöst und dss Absorptionsspectrum untersucht. Zwei Proben Chromchlorid wurden aus dem Metall[1]) selbst hergestellt:

1. Durch Lösen des Metalles in Salzsäure.

2. Das Metall wurde vorsichtig 6 Stunden lang mit verdünnter Säure und dann mit Wasser gewaschen und der Rückstand in Salzsäure gelöst. Alle diese Körper gaben dasselbe Spectrum (29):

Continuirliche Absorption bis 717, ein sehr schwaches unbestimmtes Band 704—689, einen Schatten, bei 653 beginnend, breite Asorption von 619—550 und continuirliche Absorption von 472 an.

Dieses Absorptionsspectrum ist dem von der Lösung von Chromhydroxyd in Monochloressigsäure gegebenen sehr ähnlich, Indessen rühren sie nicht von identischen Verbindungen her. denn erhitzt man die Monochloressigsäurelösung, so zersetzt sie sich und giebt ein total verschiedenes Absorptionsband

[1]) Von E. Merk, Darmstadt, bezogen.

während das des Chromchlorids durch Erhitzen nicht verändert wird.

Colloïdales Chromoxydhydrat (30). Dieses wurde dargestellt, indem man eine möglichst neutrale Lösung von Chromchlorid dialysirte. Nach einigen Monaten wurde das Chromoxydhydrat als schön grün gefärbte Lösung erhalten, welche durch Zusatz von Kochsalz leicht gelatinirt werden konnte. Das Absorptionsspectrum der colloïdalen Lösung war ähnlich, aber nicht identisch mit dem, welches die Chromchloridlösung gegeben hatte.

Bei dem colloïdalen Chromoxydhydrat lag das Absorptionsband in dem rothen Theile des Spectrums, sicher weiter nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums.

Die Messungen ergaben folgendes: Continuirliche Absorption bis 800 mit einem Schatten bis 750. Ein unbestimmtes Band von 710—695, dann ein Schatten bei 665, verbindend die breite Absorption von 621—544, und sodann continuirliche Absorption von 480. Die Bedeutung dieses Absorptionsspectrums soll später erörtert werden.

Tribromessigsäure (20). In concentrirter wässriger Lösung dieser Säure ist Chromhydroxyd sehr leicht löslich. Das Absorptionsspectrum ist ähnlich dem der Trichloressigsäure, aber das Absorptionsband in dem rothen Theile liegt näher dem brechbareren Ende des Spectrums. Die Messungen der Lösung in einer Schicht von 3 Cm. Dicke sind: Continuirliche Absorption bis 770, ein schwaches Band von 676—668, ein Schatten bei 653, welcher die breite Absorption von 610 bis 534 verbindet, und continuirliche Absorption von 459 an.

Glycolsäure (21). Diese Säure löst Chromhydroxyd leicht auf und giebt eine Lösung, welche bei Tageslicht blaugrün, bei Lampenlicht roth gefärbt ist. Das Absorptionsspectrum ist folgendes: Continuirliche Absorption bis 758, dann zwei Bänder, welche in dem Roth 723—714 und 706 bis 695 liegen. Sodann ein scharfer Schatten bei 670, welcher sich an die breite Absorption von 644—507 anschliesst, und sodann von 473 an continuirliche Absorption.

Milchsäure (22). Auch diese Säure löst Chromhydroxyd leicht auf. Die Lösung ist bei Tageslicht grün und bei Lampenlicht roth. Das von ihr gegebene Absorptionsspectrum

war ähnlich dem, welches mit der vorhergehenden Säure erhalten wurde.

Die Absorptionsbänder sind sehr unbestimmt und ihre Ränder undeutlich, daher schwierig zu messen. Das Absorptionsspectrum ist folgendes: Continuirliche Absorption bis 770, zwei sehr schwache und undeutliche Bänder, bei 721 und 707 gelegen, dann ein etwas deutlicheres und breiteres Band bei 676—665, sodann breite Absorption von 629—533 und continuirliche Absorption von 467 an.

Die Bänder 721 und 707 scheinen mehr dem weniger brechbaren Ende des Spectrums zu zu liegen, als dies bei der Glycolsäure der Fall ist. Aber die Verschiebung ist so gering, und die Bänder sind so undeutlich, dass es unmöglich ist, sie mit Bestimmtheit einzustellen.

Trichlormilchsäure (23). Es wurde zunächst eine gesättigte Lösung dieser Säure in kaltem Wasser hergestellt und Chromhydroxyd kalt darin gelöst. Die Lösung war sowohl bei Tageslicht als auch bei Lampenlicht roth. Die Absorptionsbänder sind auch in diesem Falle sehr undeutliche, nach wiederholten Messungen aber scheinen sie folgende Lagen zu haben: Continuirliche Absorption bis 721, zwei schwache Bänder, bei 710 und 674 gelegen, ein Schatten bei 655, welcher die breite Absorption von 610—526 verbindet und ununterbrochene Absorption von 483 an.

Diese Messungen, mit denen der Milchsäure verglichen, weisen darauf hin, dass sich die Absorptionsbänder ein wenig nach dem rothen Ende des Spectrums hin bewegt haben.

Phosphorsäure (24). Chromhydroxyd in einem Ueberschuss dieser Säure gelöst, gab eine schön grün gefärbte Lösung, welche ein in gewisser Hinsicht merkwürdiges Absorptionsspectrum gab. Es ist folgendes: Continuirliche Absorption bis 740, dann ein Band in der Mitte der theilweisen Absoption von 698—686, sodann ein Raum, frei von theilweiser Absorption, hierauf ein Band von 670—650, ein anderes Band von 639—621, theilweise Absorption bis 585 und endlich continuirliche Absorption von 471 an.

Das Eigenthümliche bei diesem Absorptionsspectrum ist, dass in dem grünen Theile die Absorption so klein ist. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Phosphorsäurelösung von

all' den anderen untersuchten Salzen des Chroms mit einer Ausnahme, der des Kaliumchromcyanids.

Aepfelsäure (25). Eine concentrirte wässrige Lösung dieser Säure löst Chromhydroxyd leicht auf. Die Lösung ist bei Tageslicht blau-röthlich, bei Lampenlicht roth und gab folgendes Absorptionsspectrum: Continuirliche Absorption bis 729, dann ein Band von 707—695, einen dunklen Schatten bei 670, welcher die breite Absorption bei 644 verbindet und welch' letztere bei 498 endigt, und continuirliche Absorption bei 480.

Weinsäure (26). Das Absorptionsspectrum einer Lösung von Chromhydroxyd in dieser Säure ist bekannt, Th. Erhard (siehe daselbst) hat es gezeichnet. Meine Messungen ergaben: Continuirliche Absorption bis 800, ein sehr unbestimmtes Band von 707—695, ein Schatten von 668 an, welcher sich an die breite Absorption bei 639 anschliesst und bei 501 endigt, und continuirliche Absorption von 475 an.

Citronensäure (27). Eine concentrirte wässrige Lösung dieser Säure mit Chromhydroxyd benutzt, gab ein Absorptionsspectrum, welches in seiner Eigenschaft dem der Lösungen in den zwei vorhergehenden Säuren sehr ähnlich ist. Folgendes sind die Resultate der Messungen: Continuirliche Absorption bis 736 ein schwaches Band bei 707—698, ein Schatten bei 660, welcher die breite Absorption bei 629 verbindet und welcher bei 504 endigt, sodann continuirliche Absorption von 467 an.

Isäthionsäure (28). Eine 50procent. wässrige Lösung dieser Säure löste Chromhydroxyd ohne Schwierigkeit. Die Farbe der Lösung war bei Tageslicht bläulich-grün, bei Lampenlicht roth. Das Absorptionsspectrum war folgendes: Continuirliche Absorption bis 717, ein sehr unbestimmtes Band bei 695—668, breite Absorption von 653—506 und continuirliche Absorption von 480 an.

Die Absorptionsspectra der vorhergehenden Säuren sind durch die Unbestimmtheit der Absorptionsbänder in dem weniger brechbaren Theile charakterisirt und sie werden nach und nach an beiden Seiten so schwach, dass es ungemein schwierig ist, sie zu messen. Die durchgehende Aehnlichkeit dieser Absorptionsspectra gegenüber dem grossen Unterschied

der Constitution der zur Lösung benutzten Säuren lässt es möglich erscheinen, dass die Absorptionsspectra hauptsächlich durch Chromhydroxyd oder -oxyd bedingt wurden und nicht durch die Verbindung mit den als Lösungsmittel benutzten Säuren.

Lösungen von Chromoxysalzen mit Zusatz von Alkalihydroxyd.

Bekanntlich wird Chromhydroxyd bei Gegenwart von organischen Körpern, wie Zucker, Weinsäure etc., durch kaustisches Alkali nicht gefällt. Hieraufhin wurden einige Versuche angestellt, bei denen Lösungen von Chromhydroxyd in Citronen- und Weinsäure hergestellt und ein geringer Ueberschuss von kaustischem Kali zugefügt und dann das Absorptionsspectrum beobachtet wurde. Diese Lösungen gaben dasselbe Absorptionsspectrum: Continuirliche Absorption bis 721, ein schwaches Band von 710—692, ein Schatten bei 665, welcher die breite, bei 547 endigende Absorption, bei 617 verbindet, und continuirliche Absorption von 473 an. (Nr. 31.)

Anstatt kaustischen Kalis wurde Ammoniaklösung angewandt, das resultirende Absorptionsspectrum war dasselbe. Bei anderen Versuchen wurden verschiedene Chromsalze zur Untersuchung verwandt; Chromchlorid und Chromsulfat wurden mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kandiszucker, Glycerin und Weinsäure untersucht. Ein Theil dieser Lösung wurde mit einem geringen Ueberschuss von kaustischem Kali, ein anderer Theil mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit versetzt. Die Absorptionsspectra unterschieden sich in beiden Fällen von den zuletzt gefundenen nicht. Chromhydroxyd in einem Ueberschuss kaustischen Kalis gelöst, gab dasselbe Absorptionsspectrum und endlich gab durch kaustisches Kali frisch gefälltes und dann in Wasser suspendirtes Chromhydroxyd ebenfalls dasselbe Absorptionsspectrum (31). Es kann nun kaum zweifelhaft sein, dass das obige Absorptionsspectrum von Chromhydroxyd herrührt, wie erwartet wurde. Es stimmt genau mit dem überein, welches durch eine Lösung von colloïdalem Chromchlorid erhalten wurde, ausserdem auch recht gut mit den von der Citronen-, Wein- und Aepfelsäurelösung gegebenen Absorptionsspectren übereinstimmt. Es erscheint

daher wahrscheinlich, dass in diesem und vermuthlich auch in anderen Fällen die Säuren nicht vermögen, die Absorptionsspectra zu modificiren, welch' letztere daher entweder durch Chromhydroxyd oder Chromoxyd, welche in den verschiedenen untersuchten Lösungen vorhanden sind, erzeugt werden.[1]) Es muss ausserdem bemerkt werden, dass das Band 710—692 des Chromhydroxyds in den meisten der untersuchten Chromsalze als Schimmer vorhanden ist, wie Tabelle I. Columne 2 dies wiedergeben soll. Einige Mal erscheint es als ein breites Band, wie dies beim Chromhydroxyd der Fall ist, einige Mal als ein schwaches, schmales, gelegentliches Band, wie bei der Reihe der fetten Säuren, und einige Mal endlich als ein dünnes, scharfes und äusserst dunkles Band, wie beim Chromoxalat, während es bei den substituirten Chloressigsäuren etwas nach dem brechbareren Ende des Spectrums zu verschoben ist.

Absorptionsspectrum einer Lösung der sogenannten Ueberchromsäure. (Nr. 32.)

Es wurden nun noch andere Verbindungen des Chroms untersucht, welche eine von den vorhergehenden vollständig verschiedene Constitution haben, um zu sehen, wie weit ihre Absorptionsspectra von denen der vorhergehend untersuchten Verbindungen abweichen. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung der schön blau gefärbten Verbindung, der sogenannten Ueberchromsäure, durch Hinzufügen von Wasserstoffsuperoxyd zu einer Lösung von Chromsäure hergestellt. Die Verbindung war so unbeständig, dass ich grosse Schwierigkeiten hatte, eine Beobachtung anzustellen, speciell war dies der Fall in Lösungen von solch' einer Concentration, um in solcher Dicke von 3—4 Cm. ein Absorptionsspectrum zu erhalten. Als ich jedoch eine verdünntere Lösung benutzte und die Dicke bis 10 Cm. vergrösserte, war ich im Stande, die Bänder mit folgendem Resultat zu zu messen: Continuirliche Absorption bei 740, dann zwei be-

[1]) Vor Vollendung obiger Arbeit hat Recoura (Compt rend. **112**, 1439) durch thermische Methoden gezeigt, dass ein grünes basisches Sulfat $2Cr_2O_3 5SO_3$ in Lösung existirt, wenn das blaue Sulfat durch Erhitzen in das grüne Salz umgewandelt worden ist, und dass auch dieses Salz nicht im Stande ist, eine weitere Quantität Säure zu binden.

stimmte, bei 689—674 und 653—639 gelegene Bänder, breite Absorption bei 613—544 und continuirliche Absorption von 448 an (32).

In einer dickeren Schicht oder in einer concentrirteren Lösung grenzen die zwei Bänder in dem rothen Theile an die Absorption auf der anderen Seite, sodass dort ein schmales Band rothen Lichtes von 674—653 durchgelassen wird, auch die Absorption in dem grünen wird etwas breiter, während das blaue Licht durchgelassen wird.

Diese blaue Verbindung löst sich bekanntlich in Aether, diese Lösung war aber so unbeständig, dass ich ausser Stande war, Messungen anzustellen: ihr Absorptionsspectrum schien jedoch dem der wässrigen Lösung gleich zu sein.

Einige Salze der Chromammoniumbasen.

Zum Zwecke dieser Untersuchung waren mir einige Körper der Salze der Chromammoniumbasen zur Verfügung gestellt. Ich habe dieselben, die in der chemischen Constitution von den vorhergehend untersuchten Chromverbindungen so sehr abweichen, spectroskopisch untersucht. Chemisch sind diese Salze Gegenstand verschiedener Forschungen Jörgensen's[1]) gewesen.

Die Salzlösungen wurden im Dunkeln hergestellt, da bekanntlich das Licht viele dieser Körper zersetzt.

Chloropurpureochromchlorid: (33).

$$Cl_2[Cr_2 10NH_3]Cl_4.$$

Zunächst wurde dieses Salz untersucht. Es wurde in der Kälte eine wässrige Lösung hergestellt von der eine 10 Cm. dicke Schicht benützt wurde. Diese gab continuirliche Absorption bis 695, ein schmales Band bei 674, welches scharfe Ränder hat, aber nicht sehr dunkel ist, und sodann continuirliche Absorption von 585 an. Bei Anwendung der dünneren Schicht der Lösung — 2 Cm. dick — wurde die letzte Absorption geschwächt. Sie begann bei 545 als ein schmaler Schatten und erreichte nach und nach ein Maximum bei 474, wo sie aufhörte. In der dünneren Schicht jedoch war

[1]) Journ. pr. Chem. [2] **20**, 105; [2] **25**, 321; [2] **42**, 206; [2] **44**, 63.

das Band 674 nicht länger sichtbar und die ununterbrochene Absorption begann bei 415 (34).

Xanthochromchlorid $(NO_2)_2[Cr_2 10 NH_3]Cl_4$. (Nr. 35 u. 36.)

Von einer wässrigen Lösung dieses Salzes wurde eine Schicht von 15 Cm. Dicke untersucht (35). Sie gab continuirliche Absorption bis 698, ein schmales, scharfes Band bei 674 und sodann continuirliche Absorption mit einem Schatten, bei 585 beginnend, bei 572 aber dunkel werdend.

In einer dünneren Schicht — $2^1/_2$ Cm. — spaltet sich die letzte Absorption, sie beginnt als ein Schatten bei 544, erreicht dann nach und nach ein Maximum und endigt bei 444; das blaue Licht, welches durchgelassen wird, ist etwas verdunkelt. Diese Wirkungen sind ohne Zweifel auf die Anwesenheit der NO_2-Gruppe in dem Salz zurückzuführen. In der dünneren Schicht fehlte das schmale Band 674 und die continuirliche Absorption begann bei 414.

Rhodo-Chromchlorid: $(OH)[Cr_2 10 NH_4]Cl_5 + H_2O$. (37).

Die wässrige Lösung dieses Salzes hat eine schön rosenrothe Farbe. Eine 15 Cm. dicke Schicht der Lösung ergab continuirliche Absorption bis 740, einen Schatten bis 704, dann ein schmales scharfes, aber nicht dunkles Band bei 674, sodann zwei scharfe Linien, welche sehr dicht aneinander waren, sodass man geneigt war, sie für ein einziges Band bei 663 und 660 zu halten. Es folgt nun ein ein wenig breiteres, aber nicht so dunkles und nicht so bestimmtes Band als die anderen bei 650 und continuirliche Absorption von 599 an.

Eine dünnere Schicht — $2^1/_2$ Cm. dick — gab continuirliche Absorption bis 800 mit einem Schatten bis 704. Die vier vorhergehend erwähnten Bänder waren in dieser Dicke nicht sichtbar, dagegen die breite Absorption von 546—473 und continuirliche Absorption von 413 an.

Luteochromnitrat: $[Cr_2 12 NH_3](NO_3)_6$. (39).

Eine wässrige Lösung dieses Salzes von 15 Cm. Dicke gab ein von den vorhergehenden völlig verschiedenes Absorptionsspectrum: Continuirliche Absorption bis 701, welche sich an

das erste Band bei 683 anschliesst. Dann folgen drei schmale, scharfe Bänder bei 660, 650 und 631. Das letzte ist ein wenig breiter, als die ersteren. Dann ein Schatten bei 599, an welchen sich die continuirliche Absorption bei 536 anschliesst.

In einer dünneren Schicht der Lösung — $2^1/_2$ Cm. — verschwinden alle diese Bänder und es erscheint dann nur die continuirliche Absorption von 510 an.

Chloropurpureocobaltchlorid (41).

Eine 15 Cm. dicke Schicht der Lösung dieses Salzes gab keine Absorptionsbänder, sondern nur continuirliche Absorption. Eine $2^1/_2$ Cm. dicke Schicht der Lösung jedoch gab continuirliche Absorption bei 710, eine breite Absorption von 571—467 und continuirliche Absorption von 414 an. Dieses Salz verhält sich daher nicht wie die anderen Salzen der Chromammoniumbasen, da es keine Absorptionsbänder in dem rothen Theile des Spectrums giebt.

Es scheint, als ob die Verbindungen Chloropurpureochromchlorid, Xanthochromchlorid und Rhodochromchlorid das Band 674 alle in Schichten von grösserer Dicke der Lösung geben. Diese Salze enthalten alle das Radikal $Cr_2 10 NH_3$ und es würde daher scheinen, als ob dieses Band diesem Radical angehöre. Für die Verbindung Luteochromnitrat ist es nicht vorhanden, diese enthält das Radical $Cr_2 12 NH_3$. Ausserdem erscheinen die Bänder 660 und 650, welche im Luteochromnitrat vorkommen, auch in genau derselben Stellung im Rhodochromchlorid. Nach der gewöhnlich angenommenen Formel dieser Körper ist es nicht ganz augenscheinlich, warum dies der Fall ist, man müsste denn annehmen, dass ein Theil ihrer Moleküle dieselbe Structur hat.

Einige Doppelcyanide des Chroms und Cobalts.

Kaliumchromcyanid: $K_6Cr_2(CN)_{12}$. (40.) — Eine wässrige Lösung dieses Salzes hat in einer Schicht von 15 Cm. Dicke eine gelbe Farbe. Sie giebt ein Absorptionsspectrum das für die Chromverbindungen einzig in seiner Art ist: Continuirliche Absorption bis 710, dann vier Bänder bei 545—542, 531—525,

520 — 518, 507 — 505 und ununterbrochene Absorption von 476 an.

Ich habe bei keiner anderen Verbindung des Chroms ein diesen Bändern analoges Band erhalten; ausserdem giebt dieses Salz nicht die breite Absorption in dem grünen Theile des Spectrums, welche für die meisten anderen Chromverbindungen so charakteristisch ist.

Kaliumcobaltcyanid: $K_6Co_2(CN)_{12}$. Eine concentrirte wässrige Lösung dieses Salzes wurde benutzt. Sie gab weder Absorptionsbänder, noch erschien bei ihr die breite Absorption in dem grünen und blauen Theile des Spectrums, welche, wie bekannt, für die Cobaltsalze so charakteristisch ist.

Resultate der Untersuchungen.

1. Die Absorptionsspectren der untersuchten Salze von der Formel $M'_6Cr_2 6C_2O_4$ sind dieselben, wenn sie in Lösung und wenn sie in festem Zustande verglichen werden. Das Absorptionsspectrum in festem Zustande unterscheidet sich jedoch von dem Absorptionsspectrum desselben Salzes in Lösung dadurch, dass die Bänder in dem ersten Falle nach dem weniger brechbaren Ende zu verschoben sind.

2. Chromoxalat wurde erhalten, analysirt und sein Absorptionsspectrum aufgezeichnet, wobei gezeigt wurde, dass dieses von dem der Doppelsalze verschieden ist.

3. Eine Lösung von Chromoxalat mit einem kleinen Ueberschuss von Oxalsäure gab (a) dasselbe Absorptionsspectrum, wie eine Lösung von Croft's Salz — $K_2Cr_2 4C_2O_4$ — während sie (b) mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure ein Absorptionsspectrum giebt, welches mit dem der Salze $M'_6Cr_2 6C_2O_4$ identisch ist; das Versuchsresultat lässt ausserdem erkennen, dass eine den obigen Salzen analoge Wasserstoffverbindung in Lösung existirt.

4. Die entsprechend zusammengesetzten Oxalate des Eisens, Mangans und Cobalts geben keine analoge Absorptionsspectra.

5. Ein in der Zusammensetzung zu den correspondirenden Oxalsäureverbindungen analoges Salz der Malonsäure wurde dargestellt. Es wurde analysirt und für seine Zuzammensetzung die Formel $K_6Cr_2 6C_3H_2O_4 + 6H_2O$ gefunden. Seine Eigenschaften und sein Absorptionsspectrum sind beschrieben worden.

Ein analoges Salz der Bernsteinsäure liess sich sich nicht darstellen.

6. Die Absorptionsspectra von Chromhydroxyd, das in verschiedenen organischen Säuren gelöst wurde, sind aufgezeichnet, verglichen und ihre Beziehungen zum Chromhydroxyd gezeigt worden.

7. Die von der Lösung des Chromhydroxyds in fetten Säuren gegebenen Absorptionsspectra sind in ihrem Charakter ähnlich, die Absorptionsbänder aber sind nach dem weniger brechbaren Ende zu verschoben, wenn das Molekulargewicht der Säuren wächhst.

8. Das Band 710—692 ist in allen untersuchten Chromverbindungen, ausgenommen beim Kaliumchromcyanid, vorhanden, liegt aber nicht immer an ganz identischen Stellen.

9. Die breite Absorption in dem Grün — in der Nähe von 650—550 — ist in allen Chromverbindungen vorhanden; einige Mal ist sie mehr nach dem rothen Ende des Spectrums zu, so, wenn Chromhydroxyd in überschüssiger Phosphorsäure gelöst wird, einige Mal mehr nach dem blauen Ende zu, so bei den Salzen der Chromammoniumbasen, verschoben; beim Kaliumchromcyanid endlich erscheint sie als eine Reihe von Bändern.

10. Es ist gezeigt worden, dass die die Gruppe ($Cr_2 10 NH_3$) enthaltenden Salze bei 674 ein Absorptionsband geben; in der That tritt dieses bei Chloropurpureochromchlorid, Xanthochromchlorid und Rhodochromchlorid auf, welche sämmtlich die Gruppe ($Cr_2 10 NH_3$) enthalten. Dagegen enthält Luteochromnitrat nicht diese Gruppe, sondern ($Cr_2 12 HN_3$) und zeigt auch nicht das eben erwähnte Absorptionsband.

Zum Schlusse spreche ich Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann meinen besten Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und für die freundliche Hilfe bei derselben.

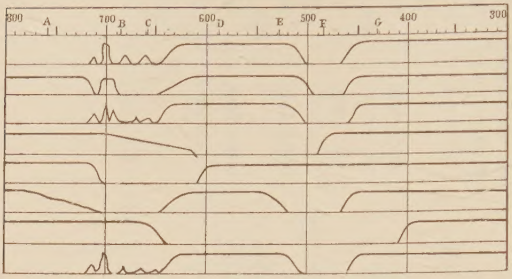
London, December 1891.

Tabelle I.

	Continuirliche Absorpt.	1	2	3	4	5	Continuirliche Absorpt.
1. Krystallisirtes Kaliumchromoxalat . . .	800	717	710—704	683	663	660—518	434
2. Krystallisirtes Kaliumchromoxalat, gesät-Lösung	820	710	704—698	681	663	642—508	474
3. Chromoxalatlösung	714	—	704 - 689	—	653	610—503	471
4. Chromoxalatlösung mit einem Ueberschuss von Oxalsäure	800	710	704 | 695	681	663	650—505	471
5. Rothes Kaliumchromoxalat. Lösung .	800	710	704 | 695	681	663	633—502	467
6. Ammonium-Eisenoxalat, Lösung . . .	698. 623	—	—	—	—	—	489
7. Kaliummanganoxalatlösung	704	—	—	—	—	—	601
8. Kaliumcobaltoxalatlösung	770. 710	—	—	—	—	657—543	469
9. Kaliumkupferoxalat	639	—	—	—	—	—	411
10. Kaliumchrommalonat	—	714	701	681	660	655—507	465
Auflösung des Chromhydroxyds in der wässrigen Lösung folgender Säuren:							
11. Malonsäure	714	—	695—689	—	—	655. 623—503	464
12. Bernsteinsäure	740	727—715	707	693	679—670	655. 644—537	498
13. Ameisensäure	800	721—714	704	689	674—666.	650. 611—544	470
13a. Essigsäure	800	721—714	704	689	676—668	648—549	483
14. Propionsäure	800	729—717	707	689	676—668.	655. 641—544	494
15. Buttersäure	800	729—717	707	689	676—668	644—544	480
15a. Isobuttersäure	800	729—717	707	689	676—668	644—544	482
15b. Valeriansäure	800	730—718	707	690	677—669	650—547	484

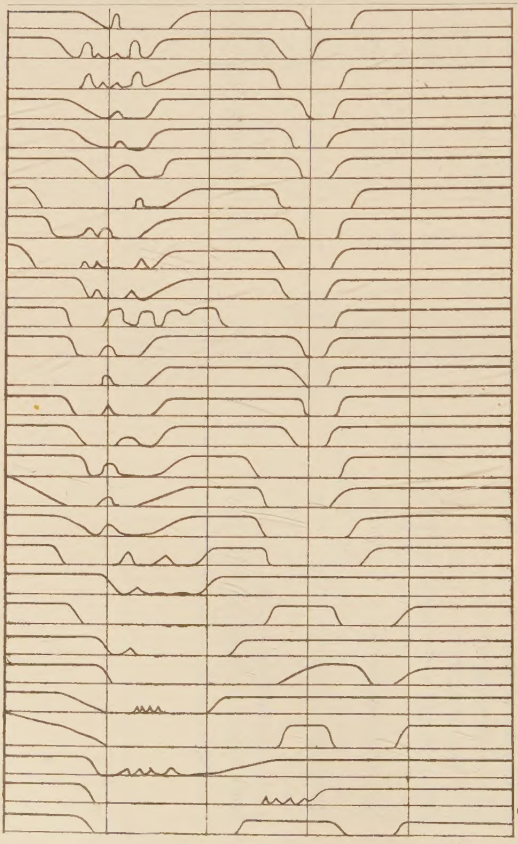
19.	Trichloressigsäure	740. 714	—	701—674	—	—	655—509	480
20.	Tribromessigsäure	770	—	—	—	676—668	653. 610—534	459
21.	Glycolsäure	758	723—714	706 - 695	—	—	670. 644 - 507	473
22.	Milchsäure	770	721	707	—	676 - 665	629—533	467
23.	Trichlormilchsäure	721	—	710	—	674	655. 610—526	483
24.	Phosphorsäure	740	—	698—686	—	670—650	639. 621	471
25.	Aepfelsäure	729	—	707—695	—	—	670. 644—498	480
26.	Weinsäure	800	—	707—695	—	—	668. 639. 501	475
27.	Citronensäure	736	—	707—698	—	—	660. 629. 504	467
28.	Isäthionsäure	717	—	695—668	—	—	653—506	480
29.	Chromchloridlösung	717	—	704—689	—	—	653. 619 - 550	472
30.	Colloidales Chromchlorid; Lösung . . .	800—750	—	710—695	—	—	665. 621—544	480
31.	Chromhydroxyd	721	—	710—692	—	—	665—617—547	473
32.	Ueberchromsäure	740	—	—	689—674	653—639	613—544	448
33.	Chloropurpureochromchlorid 10 Cm. Dicke	695	—	—	674	—	—	585
34.	„ 2 „ „	717	—	—	—	—	545—474	415
35.	Xanthochromchlorid 15 Cm. Dick . . .	698	—	—	674	—	—	585—572
36.	„ $2^1/_2$ Cm. Dicke . .	698	—	—	—	—	544—444	414
37.	Rhodochromchlorid 15 Cm. Dicke . . .	740—704	—	—	674	663 | 660 | 650	—	599
38.	„ $2^1/_2$ Cm. Dicke . . .	800—704	—	—	—	—	546—473	413
39.	Leutochromnitrat 15 Cm. Dicke. . . .	701	—	683	660	650 | 631	—	599—536
40.	Kaliumchromcyanid 15 Cm. Dicke . .	710	—	545—542	531—525	520—518	507—505	476
41.	Chloropurpureocobaltchlorid	710	—	—		—	571—467	414

Tabelle II.



2 Kaliumchromoxalat.
3 Chromoxalat.
4 Chromoxalat mit einem Uebersch. von C
6 Ammoniumeisenoxalat.
7 Kaliummanganoxalat.
8 Kaliumcobaltoxalat.
9 Kaliumkupferoxalat.
10 Kaliumchrommalonat.

Chromhydroxyd, gelöst in den folgenden Säuren:



11 Malonsäure.
12 Bernsteinsäure.
13 Ameisensäure.
17 Monochloressigsäure.
18 Dichloressigsäure.
19 Trichloressigsäure
20 Tribromessigsäure.
21 Glycolsäure.
22 Milchsäure.
23 Trichlormilchsäure.
24 Phosphorsäure.
25 Aepfelsäure.
26 Weinsäure.
27 Citronensäure.
28 Isäthionsäure.
29 Chromchloridlösung.
30 Colloidales Chromoxyhydrat.
31 Chromhydroxyd.
32 Ueberchromsäure.
33 Chloropupureo-Chromchlorid 10 Cm.
34 „ „ 2 Cm.
35 Xanthochromchlorid 15 Cm.
36 „ 2½ Cm.
37 Rhodochromchlorid 15 Cm.
38 „ 2½ Cm.
39 Luteochromnitrat.
40 Kaliumchromcyanid 15 Cm.
41 Chloropurpureocobaltchlorid.